

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245629

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01J 9/02

B41M 1/10

(21)Application number : 08-079458

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1996

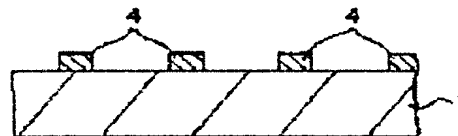
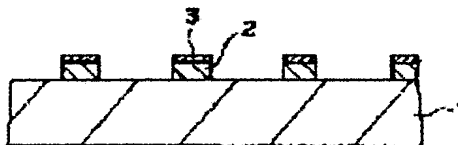
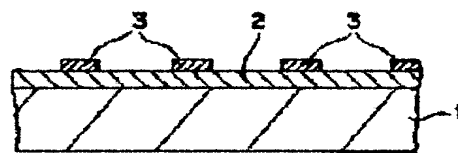
(72)Inventor : KURAMOCHI SATORU  
ASANO MASAOKI

## (54) PATTERN FORMING MATERIAL, THICK FILM PATTERN FORMING METHOD AND PLASMA DISPLAY PANEL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make effective a crack and etching and form a high accurate thick film pattern, by applying a forming material of resin component and inorganic component of specific proportion.

**SOLUTION:** A pattern forming material of a first layer 2 composed of 0.5 to 4wt.% resin component and an inorganic component is applied in an after drying condition on a substrate 1. Ratio of this resin component is effective for efficiency of cracking and etching work of the first layer 2. The inorganic component is mainly composed of a fire resisting filler non-softened at a 450 to 600° C burning temperature and low boiling point glass powder fluidized to be secured. Next, a prescribed pattern is printed by a printing method on the first layer 2, to be dried with a solvent removed, a second layer 3 is formed. Here, the resin component after drying is 5 to 100wt.%. Next, the second layer 3 applies a resist mask, exposed first layer 2 is removed by etching, by burning at 500 to 600° C, a layered structure pattern 4 of the first/second layers 2, 3 is formed. In this way, a high accurate thick film pattern can be formed.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-245629

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 9/02			H 0 1 J 9/02	F
B 4 1 M 1/10			B 4 1 M 1/10	

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-79458

(22)出願日 平成8年(1996)3月7日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 倉持 悟

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 浅野 雅朗

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

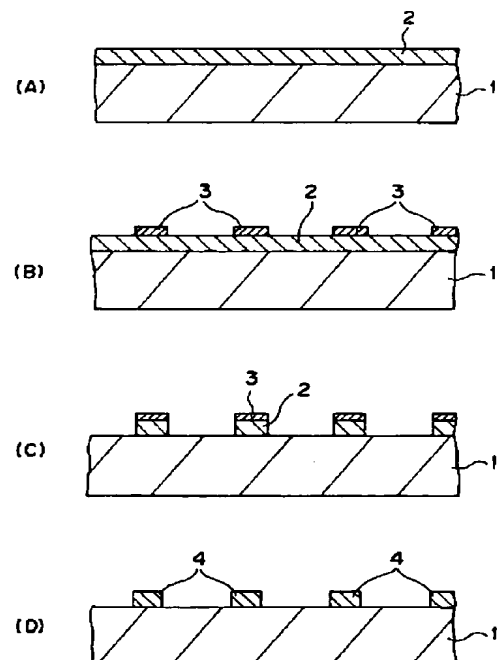
(74)代理人 弁理士 米田 潤三 (外2名)

(54)【発明の名称】 パターン形成材料と厚膜パターン形成方法およびプラズマディスプレイパネル

(57)【要約】

【課題】 レジストマスクとしての機能をもちながら湿式方式の剥離工程が不要なパターン形成材料と、このパターン形成材料を使用して電極や抵抗体等の高精度な厚膜パターンを形成することができる厚膜パターン形成方法、および、高精度の障壁を備えたプラズマディスプレイパネルを提供する。

【解決手段】 600℃以下の焼成で揮発または分解する樹脂成分を、乾燥後の状態で5～100重量%を占めるように含有させてパターン形成材料とし、このパターン形成材料を使用することにより、レジストマスクの焼成除去を可能とし、湿式方式による剥離工程を省略した厚膜パターン形成方法とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂成分を含み、該樹脂成分はパターン形成材料が乾燥した状態で5～100重量%を占めるように含有されるとともに、600℃以下の焼成で揮発または分解することを特徴とするパターン形成材料。

【請求項2】 軟化温度が450～600℃である無機粉体を含有することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【請求項3】 動的粘性率が500～4000poiseの範囲であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のパターン形成材料。

【請求項4】 少なくとも樹脂成分と無機成分とを含む第1層形成材料を用いて、前記樹脂成分が0.5～4重量%を占める第1層を基板上に形成する第1工程と、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のパターン形成材料を第2層形成材料として用いて前記第1層上に印刷法によって第2層を所定パターンで形成する第2工程と、

第2層をレジストマスクとして露出している前記第1層をエッチング法により除去し、第1層と第2層の積層構造からなるパターンを形成する第3工程と、500～600℃で焼成して前記パターンを厚膜パターンとするとともに、該厚膜パターンを基板に固着させる第4工程と、を備えることを特徴とする厚膜パターン形成方法。

【請求項5】 前記第3工程のエッチング法は、サンドブラスト法であることを特徴とする請求項4に記載の厚膜パターン形成方法。

【請求項6】 前記第2工程の印刷法は、中間転写媒体を介した凹版オフセット印刷法であることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の厚膜パターン形成方法。

【請求項7】 前記中間転写媒体は、少なくとも最表面がジメチルシロキサン単位を主成分とするシリコン樹脂であり、前記第1層上に前記第2層形成材料を転写して第2層を形成する際の前記第2層形成材料の転移率が100%であることを特徴とする請求項6に記載の厚膜パターン形成方法。

【請求項8】 前記凹版オフセット印刷法に使用する凹版は、版深が10～50μmであることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の厚膜パターン形成方法。

【請求項9】 前記第2工程の印刷法は、スクリーン印刷法であることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の厚膜パターン形成方法。

【請求項10】 前記第2層の乾燥後の厚みが3～50μmであることを特徴とする請求項4乃至請求項9のいずれかに記載の厚膜パターン形成方法。

【請求項11】 表示放電空間を形成する障壁が請求項4乃至請求項10のいずれかの厚膜パターン形成方法に

より形成されたことを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成材料と厚膜パターン形成方法およびプラズマディスプレイパネルに係り、特に画像表示装置、サーマルヘッド、集積回路等の製造工程における電極や抵抗体等の高精度な厚膜パターンを形成するためのパターン形成材料と、このパターン形成材料を使用して高精度の厚膜パターンを形成する方法、および、高精度の障壁を備えたプラズマディスプレイパネルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガス放電パネルであるプラズマディスプレイパネル(PDP)は、2枚の対向するガラス基板にそれぞれ規則的に配列した一対の電極を設け、その間にNe、He、Xe等を主体とする希ガスを封入した構造となっている。そして、これらの電極間に電圧を印加し、電極周辺の微小なセル内で放電を発生させることにより、各セルを発光させて表示を行うようにしている。情報表示するためには、規則的に並んだセルを選択的(II)放電発光させる。このPDPには、電極が放電空間に露出している直流型(DC型)と絶縁層で覆われている交流型(AC型)の2タイプがあり、双方とも表示機能や駆動方式の違いによって、さらにリフレッシュ駆動方式とメモリー駆動方式に分類される。

【0003】DC型のPDPおよびAC型のPDPにおいて、各セルは2枚のガラス基板が障壁により対向保持されて形成されている。このような障壁は、表示放電空間をできるだけ大きくして高輝度の発光を得るために、ガラス基板に対して垂直に切り立ち、かつ、幅が狭く十分な高さを有することが要求される。特に高精細のPDPでは、例えば、高さ100μmに対して幅が30～50μmであるような高アスペクト比の障壁が必要とされる。

【0004】従来、PDPの製造工程では、スクリーン印刷により所定パターンの障壁を形成することが行われていた。スクリーン印刷では、1回の印刷で形成できる膜厚の限界が数10μmであるため、印刷と乾燥を多数回、一般には10回以上繰り返すことが必要であった。しかし、一般にスクリーン印刷で形成される塗膜は周辺部が低くなった凸形状であり、上記のような多数回の重ね塗りを行った場合、パターンの周辺部における塗液のダレが蓄積されて底面部が広がった断面形状を呈するという問題があった。したがって、要求される高アスペクト比を有する障壁をスクリーン印刷によって形成することは困難であった。

【0005】このような問題を解決するために、サブトラクティブ法を用いた障壁形成方法が提案されている(電子材料 No.11, P138(1983))。この障壁形成

方法では、障壁形成層を形成した後、この層の上にサブトラクティブ用レジストパターンを印刷やフォトリソグラフィにより形成し、レジストの開口部に露出している障壁形成層を除去して障壁を形成する。この障壁形成層の除去方法として、微粒子が混合された圧縮気体を高速で噴射して物理的にエッチングを行う、いわゆるサンドブラスト法が挙げられる。このサンドブラスト法を用いることにより、基板に対して垂直に切り立ち、かつ、幅が狭く十分な高さを有する所望の形状に障壁形成層を加工することができる。

【0006】上記のサンドブラスト法を用いた障壁（厚膜パターン）の形成方法は、一般に次のように行われる。

【0007】①ガラス成分と樹脂バインダーを主成分としてなる障壁形成用材料を用いて障壁形成層をガラス基板上に設ける

②この障壁形成層上に感光材料を用いてフォトリソグラフィによりレジストマスクを形成する

③レジストマスクの開口部に露出している障壁形成層をサンドブラスト法により除去する

④レジストマスクを剥離液を用いて剥離除去する

⑤パターン化された障壁形成層を焼成して含有されるガラス成分を融着させて障壁（厚膜パターン）を形成する【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のようなサンドブラスト法を用いた障壁形成方法では、以下のような問題がある。

（１）フォトプロセスを用いてレジストマスクを形成するため、装置が高価で製造コストが高くなる。

（２）ガラス基板の熱変形を小さくするために、上記⑤の工程における焼成温度をなるべく低くする必要があるが、障壁形成用材料中のガラス成分を低軟化温度化すると、障壁形成層がアルカリや水に対して不安定となり、パターン化された障壁形成層のガラス成分が上記④のレジストマスク剥離工程でダメージを受け、高精度のパターン形成が困難になる。

【0009】上記の（２）の問題を解決するために、レジストマスクの剥離を剥離液を用いた湿式方法ではなく、上記⑤の工程において焼成炉中でレジストマスクを焼成除去させることが考えられる。しかし、従来使用されているフォトレジストでは、このような焼成除去において炭化物がガラス基板上に残留して固着してしまい、レジストマスクの良好な剥離が困難であり、さらに、焼成除去時に発生した炭化物が焼成炉内に堆積し、他の工程で焼成炉を使用した際に基板上に付着して不良品を発生するという問題もあった。

【0010】また、上記の（１）の問題を解決するために、フォトリソグラフィを用いずに印刷法によりレジストマスクを形成するような障壁形成方法も開示されている（特開平6-36683号）。このような障壁形成

方法では、確かに製造コストの低減が可能となるが、使用されるレジストマスク材料が焼成工程で良好に剥離できないものであった。このため、湿式方式によるレジストマスク剥離が必要となり、フォトリソグラフィを用いた場合と同様な問題が生じることになる。

【0011】本発明は、上述のような事情に鑑みてなされたものであり、レジストマスクとしての機能を持ちながら湿式方式の剥離工程が不要なパターン形成材料と、このパターン形成材料を使用して電極や抵抗体等の高精度な厚膜パターンを形成することができる厚膜パターン形成方法、および、高精度の障壁を備えたプラズマディスプレイパネルを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、第1の発明であるパターン形成材料は、少なくとも樹脂成分を含み、該樹脂成分はパターン形成材料が乾燥した状態で5～100重量%を占めるように含有されるとともに、600℃以下の焼成で揮発または分解するような構成とした。

【0013】また、軟化温度が450～600℃である無機粉体を含有するような構成、さらに、動的粘性率が500～4000poiseの範囲であるような構成とした。

【0014】このような本発明のパターン形成材料において、乾燥後の状態で5～100重量%の範囲で含有される樹脂成分が適度な柔軟性を示してパターン形成材料に耐エッチング性を付与し、かつ、この樹脂成分は600℃以下の焼成で揮発または分解するので、焼成工程での焼成除去が可能となり、無機粉体が含有されている場合には、この時に融着を生じて厚膜パターンの一部となる。また、動的粘性率を500～4000poiseとすることにより、厚みが3μm以上の精細なパターン形成が可能となる。

【0015】第2の発明の厚膜パターン形成方法は、少なくとも樹脂成分と無機成分とを含む第1層形成材料を用いて、前記樹脂成分が0.5～4重量%を占める第1層を基板上に形成する第1工程と、上述のようなパターン形成材料を第2層形成材料として用いて前記第1層上に印刷法によって第2層を所定パターンで形成する第2工程と、第2層をレジストマスクとし露出している前記第1層をエッチング法により除去し、第1層と第2層の積層構造からなるパターンを形成する第3工程と、500～600℃で焼成して前記パターンを厚膜パターンとするとともに、該厚膜パターンを基板上に固着させる第4工程と、を備えるような構成とした。

【0016】そして、前記第3工程のエッチング法がサンドブラスト法であるような構成とした。

【0017】また、前記第2工程の印刷法が中間転写媒体を介した凹版オフセット印刷法であるような構成、さらに、前記中間転写媒体が少なくとも最表面がジメチル

10

20

30

40

50

シロキサン単位を主成分とするシリコン樹脂であり、前記第1層上に前記第2層形成材料を転写して第2層を形成する際の前記第2層形成材料の転移率が100%であるような構成、前記凹版オフセット印刷法に使用する凹版の版深が10～50μmであるような構成とした。

【0018】また、前記第2工程の印刷法がスクリーン印刷法であるような構成とした。

【0019】さらに、前記第2層の乾燥後の厚みが3～50μmであるような構成とした。

【0020】このような本発明の厚膜パターン形成方法では、第3工程において第1層と第2層の積層構造からなるパターンを形成した後、従来のレジストマスク剥離工程を省略して焼成工程である第4工程に直接移行し、第3工程でレジストマスクとして作用した第2層から樹脂成分が焼成除去され、かつ、無機成分が融着されて第1層と第2層とが一体化されて厚膜パターンとなる。

【0021】第3の発明のプラズマディスプレイパネルは、表示放電空間を形成する障壁が上述のいずれかの厚膜パターン形成方法により形成されたものであるような構成とした。

【0022】このような本発明のプラズマディスプレイパネルでは、障壁がガラス基板に対して垂直に切り立ち、かつ、幅が狭く十分な高さを有することが可能となる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の最良の実施形態について説明する。

【0024】本発明のパターン形成材料は、少なくとも樹脂成分を含むものであり、この樹脂成分は乾燥した状態のパターン形成材料において5～100重量%を占めるように含有され、かつ、600℃以下の焼成、例えば、300～600℃の範囲における焼成で揮発または分解するものである。本発明のパターン形成材料は、さらに軟化温度が450～600℃である無機粉体を含有するものである。

【0025】本発明のパターン形成材料を構成する樹脂成分は、上述のように600℃以下の低温における焼成によって揮発、分解して、パターン材料中に炭化物を残存させることのないものである。このような樹脂成分としては、セルロース系樹脂、ポリメタクリル酸エステル類、ポリ-α-メチルスチレン、ポリビニルアルコール、ポリブテン等を挙げることができる。ただし、後述する中間転写媒体を介した凹版オフセット印刷法を用いて基板上に本発明のパターン形成材料を印刷する場合は、樹脂成分として高分子量の樹脂を使用すると、パターン形成材料中に低分子量の溶剤を多く含有する必要が生じ、パターン形成材料の機上安定性が悪くなったり、中間転写媒体の膨潤が発生して好ましくない。このため、樹脂成分として、常温で液体のオリゴマーが好ましく、また、低分子量の樹脂を使用する場合には、分子量

が100以上の樹脂が好ましい。

【0026】上記の樹脂成分の揮発、分解温度が600℃を超えると、樹脂成分を除去する際の焼成温度が高くなり、例えば、プラズマディスプレイパネル等に使用されるガラス基板上に厚膜パターン形成を行う場合に、ガラス基板に熱変形が生じることになり好ましくない。一方、樹脂成分の揮発、分解温度の下限は特に制限はないが、揮発、分解温度が低くなるほど完全に揮発または分解する樹脂の種類が少なくなり材料選択の幅が狭くなるので、例えば、樹脂成分の揮発、分解温度の下限を300℃程度に設定することが好ましい。さらに、乾燥した状態のパターン形成材料に占める樹脂成分が5重量%未満であると、パターン形成材料の柔軟性が不十分なものとなり、良好な耐エッチング性が得られない。

【0027】本発明のパターン形成材料に使用可能な無機粉体は、焼成において流動して相互に固着するような低軟化温度ガラス粉末等の無機粉体を主成分とするものである。また、これらの無機粉体とともに、焼成において軟化しないアルミナ、ジルコニア等のセラミックス粉体も使用することができる。このような無機粉体のパターン形成材料中の含有量は、樹脂成分100重量部に対して0～1900重量部の範囲が好ましい。また、軟化温度が450～600℃である無機粉体が全無機成分中に占める量は、0～50重量%程度が好ましい。このような無機粉体は、500～600℃における焼成で上記の樹脂成分が揮発または分解する際に融着を生じ、焼成後のパターン形成材料中には、融着を生じた無機成分は存在するが、樹脂成分の痕跡や炭化物は残存しないものとなる。無機粉体の軟化温度が600℃を超えると焼成温度を高くする必要があり、例えば、プラズマディスプレイパネル等に使用されるガラス基板上に厚膜パターン形成を行う場合に、ガラス基板に熱変形が生じることになり好ましくない。また、450℃未満では、樹脂成分が完全に分解、揮発する前に無機成分が融着するため空隙を生じやすく好ましくない。さらに、後述するプラズマディスプレイパネルの製造では、焼成工程後に約450℃で封着を行うため、低軟化温度の無機粉体の使用は好ましくない。

【0028】このような本発明のパターン形成材料は、上述の樹脂成分と無機粉体を低揮発性の溶剤に混合し、ロールミルにより混練してペースト状の塗布液とするか、あるいは、ボールミル等により混練してスラリー状の塗布液として得ることができる。使用する低揮発性の溶剤としては、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート等を挙げることができる。

【0029】次に、本発明の厚膜パターン形成方法を図面を参照しながら説明する。尚、本発明でいう厚膜パターンとは、金属、セラミックス、ガラス等の粉体を樹脂

成分中に分散させた塗料を塗布して焼結することにより得られる膜を示すものであり、膜厚の大きな膜を意味するものではない。

【0030】図1は、本発明の厚膜パターン形成方法を説明するための図面である。本発明の厚膜パターン形成方法は、まず、第1工程として図1(A)に示されるように、基板1上に第1層2を形成する。この第1層2は、第1層形成材料を用いてスクリーン印刷、ブレードコーティング、コンマコーティング、リバースロールコーティング、スプレーコーティング、ガンコーティング等の公知の塗布手段を用いて形成される。また、フィルム上に第1層形成材料を上記塗布手段により塗布し、この塗布膜を基板1上に転写して第1層2を形成してもよい。このような転写方式を用いることにより、必要部分のみにパターン状に第1層2を形成することができ、また、膜厚精度、表面平滑性が良好なものとなる。このように形成される第1層2の厚みは、目的とする厚膜パターンの厚みに対応して適宜設定することができる。

【0031】上記の第1層形成材料は樹脂成分と必要に応じて無機成分等を含み、乾燥後の状態で樹脂成分が0.5～4重量%を占めるものである。樹脂成分が0.5重量%未満では、第1層形成材料の塗布液安定性が悪く、また、塗布後乾燥されて形成された第1層にひび割れが発生するので好ましくない。一方、樹脂成分が4重量%を超えると、後述する第3工程においてエッチング加工の効率が悪くなり好ましくない。

【0032】使用する樹脂成分は、低温における焼成によって燃焼、分解あるいは気化して、パターン材料中に炭化物を残存させることのないものである。このような樹脂成分としては、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等のセルロース系樹脂、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の重合体またはこれらの共重合体からなるポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリビニルアルコール、ポリブテン等を挙げることができる。

【0033】また、第1層形成材料に含有される無機成分は、焼成において軟化しない耐火物フィラーと、焼成において流動して相互に固着するような低融点ガラス粉末を主成分とするものである。

【0034】低融点ガラス粉末は、例えば、PDPの障壁用として、PbOを50重量%以上含み、ガラスの相転移を防止する効果をもたせたり、軟化温度を調整した

り、熱膨張係数をガラス基板に合わせたりするために、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 等を含有するものを使用することが好ましい。

【0035】耐火物フィラーとしては、500～600℃程度の焼成温度で軟化しないものが広く使用でき、安価に入手できるものとして、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、カルシア、コージュライト、シリカ、ムライト等のセラミックス粉体を挙げることができる。

【0036】そして、無機成分中の低融点ガラス粉末の含有率は30～70重量%が好ましい。低融点ガラス粉末の含有率が70重量%を超えると、焼成による形状保持性が低下し、また脱バインダー性が損なわれ緻密性が悪化するので好ましくない。低融点ガラス粉末の含有率が30重量%未満であると、耐火性フィラーの間隙を十分に埋めることができず、緻密性が悪化するとともに焼成後の機械的強度が低下し、PDPにおけるパネル封着の際に欠けを生じる。このような無機成分の第1層形成材料中の含有量は、樹脂成分100重量部に対して0～2400重量部の範囲が好ましい。

【0037】また、PDPの障壁用としての第1層形成材料では、PDPの外光反射を低減して実用上のコントラストを上げるために、黒色顔料を含有させて形成する障壁を黒色とすることができる。この場合、使用する黒色顔料は、Co-Cr-Fe、Co-Mn-Fe、Co-Fe-Mn-Al、Co-Ni-Cr-Fe、Co-Ni-Mn-Cr-Fe、Co-Ni-Al-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe-Si等の耐火性の黒色顔料が好ましい。一方、蛍光体の発光を有効にパネル前面に導く目的で、逆に白色顔料を含有させて形成する障壁を白色とすることができる。この場合、使用する白色顔料は、チタニア等の耐火性の白色顔料が好ましい。

【0038】さらに、第1層形成材料には、添加剤として、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤等が必要に応じて用いられる。このうち可塑剤としては、フタル酸エステル類、セバチン酸エステル類、リン酸エステル類、アジピン酸エステル類、グリコール酸エステル類、クエン酸エステル類等が一般的に用いられる。可塑剤の添加率が高すぎると樹脂成分の柔軟性が増しすぎ、後述するサンドブラスト法によるエッチング速度が遅くなるので、可塑剤の添加量は樹脂成分に対して重量比で1/5以下が好ましい。

【0039】また、第1層形成材料には、用いる樹脂成分に対して良溶媒である溶剤、例えば、テルピオネート、ブチルカルビトールアセテート等を含有させることができる。溶剤の選定は、溶剤の揮発性と使用する樹脂成分の溶解性を主に考慮して行われる。樹脂成分に対する溶剤の溶解性が低いと、固形分比が同一でも第1層形成材料の粘度が高くなってしまい、塗布適性が悪化する

ので好ましくない。また、溶剤の含有率は、第1層形成材料内の気泡を抜くことで、レベリングが良好で塗布膜の平滑性が良好な粘度範囲であり、かつ、第1層形成材料内の分散粒子の沈降が遅く組成が安定し、乾燥に要するエネルギーと時間が少なくすむように設定することができ、例えば、25～50重量%程度が好ましい。

【0040】上記のような第1層形成材料は、樹脂成分に必要な無機成分、溶剤、添加物を加えた混合物をボールミルにより分散調合することで得られる。この場合、樹脂成分を溶剤で溶解し必要に応じて添加剤を加えた溶液中に無機成分（低融点ガラス粉末と耐火物フィラー）を混合してなる混合物を作成した後、この混合物をボールミルにかけて分散調合するが、不純物の混入を避けるためにセラミックスボールを用い、さらに、好ましくは内壁がセラミックスやプラスチックで被覆されたボールミルを使用する。そして、分散調合した後、真空攪拌機を用いて減圧脱泡する。

【0041】次に、第2工程として、上述の本発明のパターン形成材料を第2層形成材料として使用し、第1層2上に印刷法によって所定パターンで印刷し乾燥して溶剤を除去することにより第2層3を形成する（図1

（B））。この第2層は、乾燥後において、上述のように樹脂成分が5～100重量%を占めるため、適度な柔軟性を有し、後述するサンドブラスト法によるエッチングに対して優れた耐エッチング性を示す。このような第2層3の厚みは3～50μm程度が好ましい。第2層3の厚みが3μm未満であると、十分な耐エッチング性が得られず、50μmを超えるとパターンのエッジ精度が低下し、さらに膜厚の均一性が悪くなる。また、第2層3のパターンの幅は、30～300μmの範囲で目的とする厚膜パターンに応じて適宜設定することができる。

【0042】上記の第2層3を形成するための印刷法としては、スクリーン印刷、凹版印刷、凹版オフセット印刷、平版オフセット印刷、凸版印刷、凸版オフセット印刷等が挙げられるが、高いパターン精度で上記の3～50μm程度の膜厚の第2層を安定して形成できる方法としては、凹版オフセット印刷、スクリーン印刷が特に好ましい。

【0043】図2は、この第2工程において、中間転写媒体を介した凹版オフセット印刷による第2層の形成を説明する図である。図2において、まず、平板状の凹版11の凹部11aに、本発明のパターン形成材料からなる第2層形成材料12をドクターを用いて充填し、この凹版11上を中間転写媒体であるブランケット胴21を転動させる（図2（A））。ブランケット胴21は、周面にブランケット22を備えており、凹版11の凹部11aからブランケット22上に第2層形成材料12が転移される。凹版11は、ドクターブレードの耐久性を高め、ブランケット22への第2層形成材料12の転移性に優れたものが好ましく、例えば、ガラス、金属、もし

くはその複合体を用いることができる。また、ドクターブレードは、掻き取り性と耐久性を備えることが要求され、材質としてはSUSが好ましい。次いで、このブランケット胴21を、基板1上に形成された第1層2上に転動させてブランケット22上から第1層2上に第2層形成材料12を転移して第2層3を転写形成する（図2（B））。この場合、ブランケット22の少なくとも最表面をジメチルシロキサン単位を主成分とするシリコン樹脂で形成し、第2層形成材料12の動的粘性率（10Hz）を500～4000poiseの範囲とすることにより、ブランケット22上から第1層2上への第2層形成材料12の転移率を100%とすることができる。また、凹版11の凹部11aの深さ（版深）を10μm以上、好ましくは10～50μmとし、第2層形成材料12の動的粘性率（10Hz）を500～4000poiseの範囲とすることにより、上述のような厚み3～50μmの第2層を形成することができる。第2層形成材料12の動的粘性率（10Hz）が500poise未満であると、ブランケット22上から第1層2上への第2層形成材料12の転移率が低くなり、4000poiseを超えると凹版11からブランケット22への第2層形成材料12の転移が悪くなったり、凹版11上でのドクターリングの際に掻き残しが生じるので好ましくない。

【0044】また、スクリーン印刷法により第2層3を形成する場合には、使用するスクリーンは100～500メッシュ程度が好ましい。

【0045】次に、第3工程として、第2層3をレジストマスクとし、露出している第1層2をエッチング法により除去して、第1層2と第2層3の積層構造からなるパターンを形成する（図1（C））。エッチング法としては、微粒子が混合された圧縮気体を高速で噴射して物理的にエッチングを行う、いわゆるサンドブラスト法が好ましい。

【0046】次いで、第4工程として、500～600℃で焼成することによって第1層2と第2層3からなるパターンを厚膜パターン4とする（図1（D））。この第4工程では、第2層3に含まれる樹脂成分は、第1層2に含まれる樹脂成分とともに揮発、あるいは分解され、炭化物を残存することなく除去される。また、第2層3に無機粉体が含まれる場合には、焼成によって第2層3に含まれる無機粉体は融着を生じ、同じく融着を生じている第1層2の無機成分と融着する。これにより、上記の第3工程においてレジストマスクとして作用した第2層3を、湿式方式による剥離工程を経ることなく除去することができ、形成された厚膜パターン層4は、基板1に十分な強度をもって固着される。

【0047】次に、本発明のプラズマディスプレイパネルについて説明する。

【0048】図3は本発明のプラズマディスプレイパネルの一実施形態であるAC型プラズマディスプレイパネ

10

20

30

40

50



ル(PDP)を示す概略構成図であり、前面ガラス基板と背面ガラス基板を離した状態を示したものである。図3において、PDP31は前面ガラス基板32と背面ガラス基板33とが互いに平行に、かつ対向して配設されており、背面ガラス基板33の前面側には、これに立設するように障壁34が形成され、この障壁34によって前面ガラス基板32と背面ガラス基板33とが一定間隔で保持される。この障壁34は、通常、高さHが30～300 $\mu$ m、幅Wが30～300 $\mu$ mの範囲で設定され、アスペクト比H/Wは0.1～1.0程度とされる。そして、前面ガラス基板32の背面側には透明電極である維持電極35と金属電極であるバス電極36とからなる複合電極が互いに平行に形成され、これを覆って誘電体層37が形成されており、さらにその上にMgO層38が形成されている。また、背面ガラス基板33の前面側には上記複合電極と直交するように障壁34の間に位置してアドレス電極39が互いに平行に形成され、さらに障壁34の壁面とセルの底面を覆うようにして蛍光体層40が設けられている。このAC型PDPでは、前面ガラス基板32上の複合電極間に交流電源から所定の電圧を印加して電場を形成することにより、前面ガラス基板32と背面ガラス基板33と障壁34とで区画される各セル内で放電が行われる。そして、\*

#### 障壁用ペーストの組成

- ・ガラスフリット(伊ワキガラス(株)製KF6274) … 80重量部
- ・エチルセルロース  
(ダウ・ケミカル社製エトセルSTD100) … 1重量部
- ・ブチルカルビトールアセテート … 19重量部

一方、下記の9種(A～I)の組成のパターン形成材料 ※OH<sub>2</sub>)を下記に表1に示した。

を準備した。尚、各パターン形成材料の動的粘性率(1※30 【0053】

#### パターン形成材料Aの組成

- ・エチルセルロース(ハーキュレス社製N-22)  
(分解温度400℃) … 10重量部
- ・ポリエチレングリコールモノメタクリレート  
(新中村化学(株)製M40G、分解温度560℃) … 90重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4 $\mu$ m、軟化温度480℃)  
(伊ワキガラス(株)製KF6274) … 50重量部

#### パターン形成材料Bの組成

- ・マレイン化ポリブテン(日本油脂(株)製MPB)  
(分解温度480℃) … 50重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4 $\mu$ m、軟化温度480℃)  
(伊ワキガラス(株)製KF6274) … 50重量部

#### パターン形成材料Cの組成

- ・アクリル樹脂(分解温度550℃)  
(共栄社油脂(株)製ポリフロ-3) … 95重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4 $\mu$ m、軟化温度480℃)  
(マツナミガラス(株)製MB-13) … 5重量部

#### パターン形成材料Dの組成

- ・ポリエチレングリコールモノメタクリレート  
(新中村化学(株)製M40G、分解温度560℃) … 80重量部

\*この放電により生じる紫外線により蛍光体層40が発光させられ、前面ガラス基板32を透過してくるこの光を観察者が視認するようになっている。

【0049】このような構成のプラズマディスプレイパネルにおける障壁34は、上述の本発明のパターン形成方法により前面ガラス基板32上に形成されたものである。したがって、障壁34は上記のような高アスペクト比を有するものとしてでき、高輝度で高精細なプラズマディスプレイパネルが可能となる。

【0050】

【実施例】次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1) まず、厚み2mmのガラス基板上に、Ag電極パターンを厚膜ペーストを用いて焼成して形成した。

【0051】次に、第1工程として、電極パターンを形成したガラス基板上に、第1層形成材料として下記の組成の障壁用ペーストをリバースロールコーターにより塗布し、ホットプレートにより100℃にて30分間乾燥した後、さらに170℃で20分間乾燥して、平均膜厚150 $\mu$ mの第1層を形成した(図1(A)に相当)。

【0052】

13

14

- ・メタクリル樹脂（分解温度330℃）  
（三菱レーヨン（株）製BR105） … 20重量部

パターン形成材料Eの組成

- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル … 94重量部
- ・β-メタクリロイルオキシエチレンハイドロジェンフタレート  
（新中村化学（株）製CB-1、分解温度390℃） … 1重量部
- ・メタクリル樹脂（分解温度330℃）  
（三菱レーヨン（株）製BR105） … 5重量部

パターン形成材料Fの組成

- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル … 94重量部
- ・β-メタクリロイルオキシエチレンハイドロジェンフタレート  
（新中村化学（株）製CB-1、分解温度390℃） … 2重量部
- ・メタクリル樹脂（分解温度330℃）  
（三菱レーヨン（株）製BR105） … 3.5重量部

パターン形成材料Gの組成

- ・ポリブテン  
（日本油脂（株）製3N、分解温度450℃） … 50重量部
- ・ガラスフリット（平均粒径4μm、軟化温度480℃）  
（イワキガラス（株）製KF6274） … 50重量部

パターン形成材料Hの組成

- ・ポリブテン  
（日本油脂（株）製200N、分解温度460℃） … 50重量部
- ・ガラスフリット（平均粒径4μm、軟化温度480℃）  
（イワキガラス（株）製KF6274） … 50重量部

パターン形成材料Iの組成

- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル … 40重量部
- ・エチルセルロース  
（ハーキュレス社製N-200、分解温度400℃） … 10重量部
- ・ガラスフリット（平均粒径4μm、軟化温度480℃）  
（イワキガラス（株）製KF6274） … 50重量部

次に、第2工程として、上記のパターン形成材料（A～I）を第2層形成材料として使用し、凹版オフセット印刷機により第1層上に印刷し、80℃で5分間乾燥し、線幅80μm、ピッチ220μmのストライプパターン状に第2層を形成した（図1（B）に相当）。ここで使用した凹版は、ソーダライムガラス板に、下記表1に示される深さの凹部をエッチングで形成したものである。また、中間転写媒体としては、ポリエステルフィルム上に常温硬化型シリコンゴムを注型形成して作製したブランケットを装着したブランケット胴を用いた。形成し\*40

エッチング条件

- ・ノズルと基板面の距離： 8cm
- ・研磨材： 褐色溶融アルミナ#1000
- ・噴出圧力： 3kg/cm<sup>2</sup>
- ・エッチング時間： 35分間

次に、第4工程として、ピーク温度560℃にて焼成（ピーク温度保持時間20分）し、レジストマスクとして作用した第2層の樹脂成分を焼成除去するとともに、第1層と第2層を一体化して厚膜パターン（障壁）をガラス基板上に固着形成し（図1（D）に相当）、試料1

\*た第2層の膜厚および樹脂成分の含有量を下記の表1に示した。

【0054】次いで、第3工程として、第2層をレジストマスクとし下記の条件でサンドブラスト法により第1層の不要部分をエッチング除去した（図1（C）に相当）。このエッチングにおける、第1層のエッチング量/第2層のエッチング量（相対ブラスト比）を下記の表1に示した。

【0055】

～11を得た。

【0056】このようにして形成した厚膜パターン（障壁）の評価結果を下記の表1に示した。

【0057】

【表1】

表 1

試 料	第2層パターン形成材料		凹版の版深 ( $\mu\text{m}$ )	第 2 層		相対 ブラスト比	厚膜パターン 評価結果
	組 成	粘 度 (poise)		膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	樹脂成分量 (重量%)		
1	A	1500	20	5	70	400	良 好
2	B	2000	15	4	50	300	良 好
3	B	2000	8	2	50	90	ムラが大きい
4	C	500	10	3	95	150	良 好
5	C	500	20	5	95	300	良 好
6	D	2300	15	4	20	250	良 好
7	E	700	15	4	5	110	良 好
8	F	500	15	3.5	3.5	90	ムラが大きい
9	G	450	15	4	50	280	ムラが大きい
10	H	6000	15	4	50	—	地汚れが発生
11	I	4500	15	4	50	—	地汚れが発生

表1に示されるように、第2層において分解温度が600℃以下(300~600℃)の範囲にある樹脂成分が5~95重量%となり、動的粘性率(10Hz)が500~4000poiseの範囲のパターン形成材料を使用し、かつ版深が10~50 $\mu\text{m}$ の凹版を使用した試料(1~2, 4~7)は、第3工程で高い相対ブラスト比の加工が可能であり、また、頂部の線幅平均が約40 $\mu\text{m}$ 、高さ約120 $\mu\text{m}$ で欠けのない表面平滑性の高い良好な厚膜パターン(障壁)の形成が可能であった。また、電極パターンの断線も発生しなかった。

【0058】これに対して、版深が8 $\mu\text{m}$ の凹版を使用した試料3では、第2層の厚みが2 $\mu\text{m}$ となり、相対ブラスト比が90と低く、厚膜パターン(障壁)はムラの大きなものとなった。また、第2層において樹脂成分が3.5重量%となるパターン形成材料Fを使用した試料8では、相対ブラスト比が90で第2層のレジストマスクとしての作用が不十分であり、厚膜パターン(障壁)はムラの大きなものとなった。

#### パターン形成材料の組成

- ・エチルセルロース  
(ハーキュレス社製N-10、分解温度390℃) … 26重量部
- ・トルエン … 52重量部
- ・エタノール … 12重量部
- ・ジブチルフタレート … 10重量部

次いで、上記のパターン形成材料を第2層形成材料として使用し、凹版オフセット印刷機により第1層上に印刷し、80℃で5分間乾燥し、線幅80 $\mu\text{m}$ 、ピッチ22

\*【0059】一方、動的粘性率(10Hz)が500poise未満(450poise)のパターン形成材料Gを使用した試料9では、相対ブラスト比は大きいものの、厚膜パターン(障壁)にムラがみられ、また、ブランケットにインキ残りが発生した。さらに、動的粘性率(10Hz)が4000poiseを超える(6000poise, 4500poise)のパターン形成材料H, Iを使用した試料10, 11では、凹版におけるドクターリングの際に掻き残しが生じて、第2層形成時に地汚れが発生し、良好な厚膜パターン(障壁)の形成が行えなかった。

(比較例1)まず、実施例1の第1工程と同様にして、厚み2.2mmのガラス基板上にAg電極パターンを形成し、さらに、平均膜厚150 $\mu\text{m}$ の第1層を形成した。

【0060】次に、下記の組成のパターン形成材料を準備した。

【0061】

0 $\mu\text{m}$ のストライプパターン状に第2層を形成することを試みた。尚、使用した凹版は、ソーダライムガラス板に、深さの20 $\mu\text{m}$ の凹部をエッチングで形成したもの

17

である。また、中間転写媒体としては、ポリエステルフィルム上に常温硬化型シリコンゴムを注型形成して作製したブランケットを装着したブランケット胴を用いた。

【0062】しかし、パターン形成材料の溶剤成分がブランケットのシリコンゴムに吸収され、ブランケット上でパターン形成材料の固化が生じて第2層の転写形成を行うことは不可能であった。

\*

#### パターン形成材料Iの組成

- ・エチルセルロース  
(ハーキュレス社製N-22、分解温度400℃) … 10重量部
- ・ブチルカルビトールアセテート(揮発温度170℃) … 40重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4μm、軟化温度480℃)  
(イワキガラス(株)製KF6274) … 50重量部

#### パターン形成材料IIの組成

- ・ブチルカルビトールアセテート(揮発温度170℃) … 20重量部
- ・メタクリル樹脂(分解温度330℃)  
(三菱レーヨン(株)製BR105) … 10重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4μm、軟化温度480℃)  
(イワキガラス(株)製KF6274) … 70重量部

#### パターン形成材料IIIの組成

- ・エチルセルロース  
(ハーキュレス社製N-200、分解温度400℃) … 10重量部
- ・ブチルカルビトールアセテート(揮発温度170℃) … 80重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4μm、軟化温度480℃)  
(マツナミガラス(株)製MB-13) … 10重量部

#### パターン形成材料IVの組成

- ・エチルセルロース  
(ハーキュレス社製N-200、分解温度400℃) … 7重量部
- ・ブチルカルビトールアセテート(揮発温度170℃) … 83重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4μm、軟化温度480℃)  
(イワキガラス(株)製KF6274) … 10重量部

#### パターン形成材料Vの組成

- ・エチルセルロース  
(ハーキュレス社製N-22、分解温度400℃) … 4.2重量部
- ・ブチルカルビトールアセテート(揮発温度170℃) … 15.8重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4μm、軟化温度480℃)  
(イワキガラス(株)製KF6274) … 80重量部

#### パターン形成材料VIの組成

- ・エチルセルロース  
(ハーキュレス社製N-22、分解温度400℃) … 3.4重量部
- ・ブチルカルビトールアセテート(揮発温度170℃) … 16.6重量部
- ・ガラスフリット(平均粒径4μm、軟化温度480℃)  
(イワキガラス(株)製KF6274) … 80重量部

次に、第2工程として、上記のパターン形成材料(I～VI)を第2層形成材料として使用し、スクリーン印刷機により第1層上に印刷し、80℃で5分間乾燥し、線幅80μm、ピッチ220μmのストライプパターンに第2層を形成した。

【0065】次いで、第3工程として、実施例1の第3

18

\* (実施例2) まず、第1工程として、実施例1の第1工程と同様に、厚み2.2mmのガラス基板上にAg電極パターンを形成し、さらに、平均膜厚150μmの第1層を形成した。

【0063】一方、下記の6種(I～VI)の組成のパターン形成材料を準備した。

【0064】

50 【0066】次に、第4工程として、ピーク温度560

工程と同様に、第2層をレジストマスクとしサンドブラスト法により第1層の不要部分をエッチング除去した。このエッチングにおける、第1層のエッチング量/第2層のエッチング量(相対ブラスト比)を下記の表2に示した。

℃にて焼成（ピーク温度保持時間20分）し、レジストマスクとして作用した第2層の樹脂成分を焼成除去して厚膜パターン（障壁）をガラス基板上に固着形成し、試料1～6を得た。

\*

表 2

\*【0067】このようにして形成した厚膜パターン（障壁）の評価結果を下記の表2に示した。

【0068】

【表2】

試 料	第2層のパターン 形成材料の組成	第 2 層		相対 ブラスト比	厚膜パターン 評価結果
		膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	樹脂成分量 (重量%)		
1	I	17	16.3	400	良 好
2	II	15	14.3	350	良 好
3	III	3	50	110	良 好
4	IV	2.5	70	88	ムラが大きい
5	V	16	5	120	良 好
6	VI	14	4	90	ムラが大きい

表2に示されるように、第2層において分解温度または揮発温度が600℃以下の範囲にある樹脂成分が5～95重量%となるようなパターン形成材料を使用し、3 $\mu\text{m}$ 以上の厚みの第2層を形成した試料（1～3、5）は、第3工程で高い相対ブラスト比の加工が可能であり、頂部の線幅平均が約40 $\mu\text{m}$ 、高さ約120 $\mu\text{m}$ で欠けのない表面平滑性の高い良好な厚膜パターン（障壁）の形成が可能であった。また、電極パターンの断線も発生しなかった。

【0069】これに対して、試料4では、第2層の厚みが2.5 $\mu\text{m}$ となり、相対ブラスト比が88と低く、厚膜パターン（障壁）はムラの大きなものとなった。また、第2層において樹脂成分が4重量%となるパターン形成材料VIを使用した試料6では、相対ブラスト比が90で第2層のレジストマスクとしての作用が不十分であり、厚膜パターン（障壁）はムラの大きなものとなった。

【0070】

【発明の効果】以上詳述したように、第1の発明によれば、600℃以下で揮発または分解する樹脂成分を、乾燥後の状態で5～100重量%を占めるように含有させ、また、必要に応じて融点が450～600℃の無機粉体を含有させてパターン形成材料とするので、樹脂成分により乾燥後のパターン形成材料に良好な耐エッチング性が示されてレジストマスクとしての機能が発現され、かつ、この樹脂成分は焼成工程での焼成除去が可能となり、また、この焼成除去において無機粉体は融着を生じて残存する。

【0071】第2の発明の厚膜パターン形成方法では、

30

少なくとも樹脂成分と無機成分とを含む第1層形成材料と上記のパターン形成材料を第2層形成材料として使用するので、第3工程において第1層と第2層の積層構造からなるパターンを形成した後、焼成工程である第4工程において、第3工程でレジストマスクとして作用した第2層から樹脂成分が焼成除去され厚膜パターンとなり、また、第2層に含有される無機粉体も融着されて第1層と一体化される。これにより、レジストマスクを湿式方式により剥離する工程が省略できるので、工程が簡略化されるとともに、第1層形成材料としてエッチングが容易で機械的強度が低い材料を使用することができ、エッチングにおける時間、材料、エネルギーの低減が可能となる。さらに、第1層形成材料と上記のパターン形成材料に用いる無機成分として、アルカリや水に対して不安定であるが低温融着性をもつ材料を使用することができ、焼成温度を従来の厚膜パターン形成方法に比べて低温（600℃以下、例えば、300～600℃）とすることが可能となり、このため、基板の変形が防止され、大面積の基板に対してトータルピッチのずれが極めて少ない厚膜パターン形成が可能となる。また、フォトリソプロセスが不要であるため、コストの大幅な低減が可能となる。

【0072】第3の発明によれば、表示放電空間を形成する障壁がガラス基板に対して垂直に切り立ち、かつ、幅が狭く十分な高さを有するので、高輝度で高精細なプラズマディスプレイパネルが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の厚膜パターン形成方法を説明するための図面である。

50

21

22

【図2】第2工程において、中間転写媒体を介した凹版オフセット印刷による第2層の形成を説明する図である。

【図3】本発明のプラズマディスプレイパネルに一実施形態を示す概略構成図である。

【符号の説明】

1…基板

2…第1層

\* 3…第2層

4…厚膜パターン

11…凹版

21…ブランケット胴（中間転写媒体）

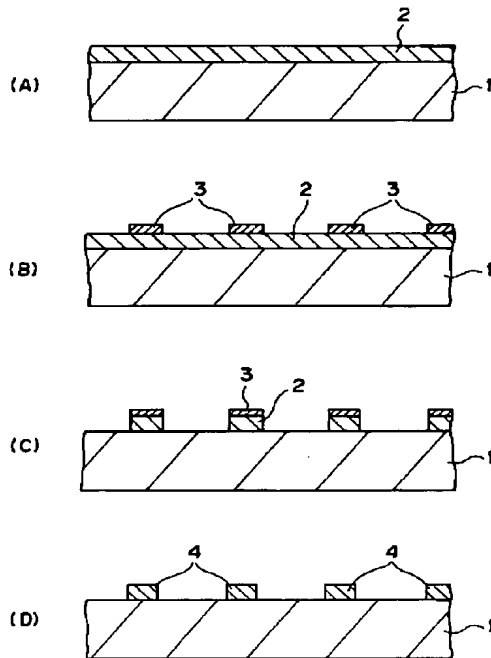
22…ブランケット

31…プラズマディスプレイパネル

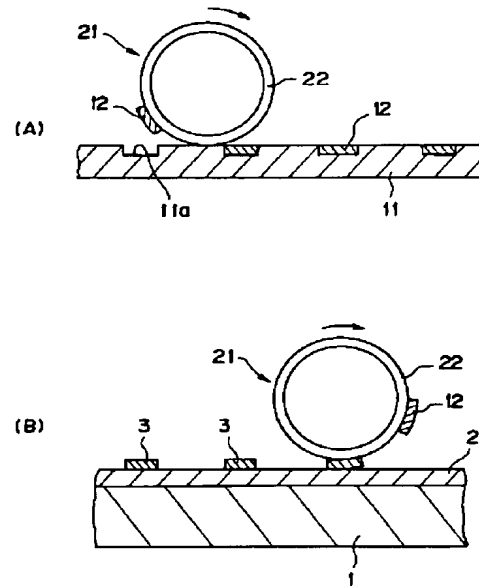
34…障壁

\*

【図1】



【図2】



【図3】

